



Europäisches
Patentamt
European Patent
Office
Office européen
des brevets

Description of DE2512509

Print

Copy

Contact Us

Close

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

Procedure for the cleaning core-chlorinated alkyl phenols the invention betroff a procedure for the cleaning core-chlorinated alkyl phenol of sidechain-chlorinated impurities.

It is admitted alkyl phenol to chlorinate and by suitable < RTI ID=1.1> ahl< /RTI> the reaction conditions mainly core-chlorinated alkyl phenol to receive, e.g. p-chlorine-o-cresol and p-chlorine-m-cresol by chlorination with Sulfurylchlorid (Ullmann's encyclopedia of technical chemistry, 3. Edition, 5. Volume (1954), pages 494, 498). The use of Sulfurylchlorid favours the p-substitution (locomotive as chlorination means. CIT, page 494), however directs the hydroxy group as substituent of first order the occurring chlorine atom preferentially in < RTI ID=1.2> o-< /RTI> and p-position, so that beside the desired p-chlorine-m-cresol also o-chlorine-m-cresol develops.

p-chlorine-m-cresol is < an important technical; RTI ID=1.3> Desinfeki cns < /RTI> means < RTI ID=1.4> ?lot.< /RTI> CIT, page 755); when his production falls < RTI ID=1.5> o-chlorine-m-cresol< /RTI> as by-product on and is with the cleaning of the p-chlorine-m-cresol by distillation in the advance.

This advance can at present not used and must out < RTI ID=1.6> gründen< /RTI> environmental protection to be burned.

It is further well-known that more highly chlorinated alkyl phenol just as good disinfecting characteristics have as mono chlorine alkyl phenol, however during the further chlorination connections sidechain-chlorinated of Alkylphenolen than by-products is formed, which itself due to their close together lying boiling points only at large expenditure, if at all, distillative < RTI ID=2.1> abtrennen< /RTI> let, on the other hand however to the received reaction product characteristics lend, which the use the more highly chlorinated alkyl phenol, in particular than disinfectants, practically to prevent. Once they are not clearly soluble despite the larger acid strength opposite the mono chlorine alkyl phenol in aqueous alkali hydroxide solution, but strong step < RTI ID=2.2> Ausflockungen< /RTI> up, which are to be added condensation reactions of the sidechain-chlorinated by-products; on the other hand hydrogen chloride constantly develops with the storage by HCl splitting off in the Seitenkette. Such a product is < a use as technical disinfectant, whereby actually its purity is not of predominant importance, because of its corrosive and health-endangering; RTI ID=2.3> Wirktrng< /RTI> not accessible. The task resulted to find a procedure to find that the cleaning of chlorinated Alkylphenolen and separation of the sidechain-chlorinated by-products or its transformation in connections, whose presence does not disturb.

▲ top A procedure for the cleaning core-chlorinated alkyl phenol of sidechain-chlorinated by-products was found, these conditions was fulfilled. The invention concerns therefore a procedure for the cleaning core-chlorinated alkyl phenol, with which one < the sidechain-chlorinated by-products containing chlorinated alkyl phenol in presence of a salt one; RTI ID=2.4> Übergangselementes< /RTI> with an aliphatic alcohol so long on temperatures between 50 and < RTI ID=2.5> 140 C< /RTI> heated up, until the development is terminated by hydrogen chloride, afterwards through < if necessary; RTI ID=2.6> Umsetzung< /RTI> the sidechain-chlorinated by-products developed conversion products and the chlorinated alkyl phenol separates isolated.

Preferred the procedure according to invention in the temperature range between 60 and 120 is < RTI ID=3.1> C,< /RTI> in particular between 80 and 120 C accomplished.

As aliphatic alcohols geradkettige and branched alkane oils with up to 12, up to 4 C-atoms are applicable preferentially up to 6 and in particular. For example are mentioned Dodecanol, Octanol, n-Pentanol and n-Hexanol, prefer methanol, ethanol, Propanol, isopropanol, Butanol, Isobutanol, third. - Butanol.

As transition elements the elements with the ordinal numbers 21 to 28, 39 to 46 and 57 to 78 are applicable; preferentially are mentioned titanium, vanadium, < RTI ID=3.2> Ohrom,< /RTI> Manganese, iron, cobalt, nickel, in particular iron.

In principle all salts of these elements soluble in the reaction medium, in particular in use the finding alcohol are applicable for the procedure according to invention; as such salts of carbonic acid, hydrogen halide acids are for example mentioned such as hydrochloric acid, hydrobromic acid, sulfuric acid, phosphoric acid, nitric acid in addition, aliphatic carbonic acids as < RTI ID=3.3> Formic acid,< /RTI> Acetic acid, Propionsäure.

In the same way also the alcoholates that come alcohols managing specified, oxides, hydroxides, as well as the metals themselves in question, if they go in the dhlorwasserstoffsäuren reaction medium into solution, substantial for the form of the addition and the kind of the salt of the according to invention < RTI ID=3.4> tbergangselementes< /RTI> is it only that it is soluble in the reaction medium.

Since in the reaction medium due to < RTI ID=3.5> HCl Abspaltung< /RTI> from the Seitenkette always < RTI ID=3.6> Chlorionen< /RTI> are present, always also a part of the salt one < RTI ID=3.7> tbergangselementes< /RTI> are present as chloride, if such an allocation is in solution and when being present ions at all possible or meaningful.

Therefore and also for reasons of the generally easy accesibility prefers the chloride of the transition elements according to invention begun; prefers iron (III) finds - chloride use.

The procedure according to invention can be used for the cleaning all core-chlorinated alkyl phenol, how they will receive

in the usual chlorination procedure for alkyl phenol, in order to convert sidechain-chlorinated by-products. It is not substantial whether the product which can be cleaned practically exclusive or predominantly only a core-chlorinated alkyl phenol is or contains, or whether it concerns a mixture more stellungsisomerer and/or also in and several times core-chlorinated alkyl phenols.

It is also not substantial, after which chlorination procedure will receive the reaction product which can be cleaned and whether the cleaning is attached directly to the chlorination or after isolating into individual parliamentary groups or after isolation still corresponding by-products of a connection for the cleaning of these parliamentary groups or this connection, containing in the mixture, is only used.

It can be however favourably, the procedure according to invention directly for cleaning through < RTI ID=4.1> Chlcrierung< /RTI> to use in usual way received Reaktfongsemi. The advantage results that before isolating the sidechain-chlorinated by-products are converted and with isolating, e.g. by distillation, which shows reaction mixture no more corrosion effect. Furthermore the advantage can result that the conversion products resulted from conversion of the sidechain-chlorinated by-products by a larger < itself; RTI ID=4.2> Siedepunktsdifferenz< /RTI> of core ehlorierten reaction products distinguish as the sidechain-chlorinated by-products, so that an easier separableness is given by distillation.

It can be also favourably, if the chlorination were accomplished in a solvent, this < RTI ID=5.1> Lösung< /RTI> not to only separate means before the cleaning according to invention, whereby a distillation is saved.

If one uses the procedure according to invention directly for the cleaning of a reaction mixture received by chlorination in usual way, then it can be further favourable not to separate the catalyst before the cleaning, used during this chlorination, to only separate but after the cleaning according to invention as well as the salt of the transition element used thereby. According to invention a labor-consuming cleaning operation is then saved through this special execution form of the procedure.

As alkyl phenol, whose core-chlorinated derivatives in erfin < RTI ID=5.2> dungsgemässen< /RTI> Procedures use to find can do, come in principle all in and several times alkyl-substituted phenol in question; for example mentioned o-cresol, m-cresol, is p-cresol, < RTI ID=5.3> o, < /RTI> m- and p-Äthylphenol, o, m and p-Propylphenol, < RTI ID=5.4> o, < /RTI> m- and p-Isopropylphenol, o, m and p-Butylphenol, < RTI ID=5.5> o, < /RTI> mouth p-Hexylphenol, p-Nonylphenol; isomers the Xylenole, ethyl phenol, the Propylphenole, the Isopropylphenole and the Butylphenole. Also more highly alkyl-substituted phenol can in the procedure according to invention be cleaned.

Thus those correspond to alkyl phenol, whose core-chlorinated derivatives can be cleaned in the procedure according to invention, the general formula

EMI5.1

in < RTI ID=6.1> G 1 and R2< /RTI> same or different are and for alkyl a remainder with up to 9, prefer 4 C-atoms stand and n one of the numbers of 0.1 or 2 meant; particularly preferentially are < RTI ID=6.2> o, < /RTI> m- and p-cresol.

To core-chlorinated alkyl phenol, which can be cleaned in the procedure according to invention, correspond generally to the formula

EMI6.1

in R, < RTI ID=6.3> R< /RTI> and and stand m for one of the numbers of 1.2 or 3 possess n the meaning indicated above, whereby those M does not hum + n than 4 to be more gröSer can.

Preferred serves the procedure according to invention for the cleaning Trichlor kresole of a containing reaction product, which < predominantly; RTI ID=6.4> 2,4,6-Trichlor-m-kresol< /RTI> and by further chlorination with the production of p-chlorine-m-cresol of the resulting, o-chlorine-m-cresol contains of containing advance is received, which results during the distillative processing of the raw p-chlorine-mkresols.

Generally after one < RTI ID=7.1> erfindungsgemässen< /RTI> < RTI ID=7.2> VerfeJbren< /RTI> raw core-chlorinated alkyl phenol which can be cleaned or < RTI ID=7.3> Gemisch< /RTI> Core-chlorinated alkyl phenols with the finding aliphatic alcohol in appropriate quantity shifts use and after addition of the salt < RTI ID=7.4> obergangselementes< /RTI> in appropriate quantity up to stopping < RTI ID=7.5> HAI Entwicklung< /RTI> on a reaction temperature up to stopping, lying in the indicated temperature range, < RTI ID=7.6> Hoi Entwicklung< /RTI> heated up.

It can be particularly appropriate, as reaction temperature the boiling temperature of the used alcohol and/or. the developing alcoholic solution too < RTI ID=7.7> wahlen.< /RTI>

Generally amounts to the quantity in the procedure according to invention use finding of the aliphatic alcohol 0.05 to 2.0 mol, prefers 0.1 to 1.5 mol per mol to cleaning < RTI ID=7.8> Core Ohlorierten< /RTI> Alkyl phenol or the mixture < RTI ID=7.9> Eern chlorierter< /RTI> Alkyl phenol, whereby < RTI ID=7.10> sich< /RTI> < RTI ID=7.11> Rsol Angabe< /RTI> then on the average < RTI ID=7.12> Moletulargewicht< /RTI> refers.

The quantity of the salt finding in the procedure according to invention use < RTI ID=7.13> tbergangselementes, < /RTI> preferably < RTI ID=7.14> Iron (III) - chlorids< /RTI> amounts to generally 0.001 to 1.0 Gew. - %, prefers 0.001 to 0.5, in particular 0.001 to 0.1 Gew. - < % of the core-chlorinated alkyl phenol or mixture which can be cleaned; RTI ID=7.15> Eern chlorierter< /RTI> < RTI ID=7.16> Alkylphenole.< /RTI>

As previously mentioned, the procedure according to invention leaves itself both on by chlorination of Alkylphenolen and/or their mixtures in usual way the received, nor containing reaction product sidechain-chlorinated by-products directly or its individual parliamentary groups and/or the raw products of particulars core-chlorinated alkyl phenols after isolating or isolation to use. Likewise it is possible, the appropriate connections to use parliamentary groups and/or mixtures which were received by further chlorination from mono and/or the-core-chlorinated Alkylphenolen.

Usual one < RTI ID=8.1> Ohlorierungsverfahren< /RTI> e.g. are. the chlorination with Sulfurylchlorid without catalyst and the chlorination with chlorine in presence of < RTI ID=8.2> Friedel strength Katalysatoren.< /RTI> These usual procedures are state of the art.

The usual was < RTI ID=8.3> Ohlorierungsverfahren< /RTI> in presence of a solvent accomplished, then it can be

favourably, also this solvent in the reaction mixture which can be cleaned < RTI ID=8.4> gladly chlorierten < /RTI> Alkyl phenol to leave and the procedure according to invention direct as with after the usual < RTI ID=8.5> Ohlorierungsverfahren < /RTI> to accomplish received reaction mixture as raw material.

According to invention the reaction mixture received in the procedure, in which < itself; RTI ID=8.6> UmFetzungsprodukte < /RTI> the sidechain-chlorinated by-products with the aliphatic alcohol and the solvent, which were used during the chlorination, can in actually well-known way be regenerated, for example can one if necessary finds the alcohol and the solvent abdestillieren if necessary and the remaining arrears as such use, if a special purity is not necessary, z. B. as technical disinfectant.

In addition, one knows the received reaction mixture in actually well-known way e.g. by distillation and thus the conversion products of the sidechain-chlorinated by-products isolate and core-chlorinated alkyl phenol isolate; if necessary a further cleaning can in usual way, e.g. by recrystallizing, distillation, to be attached. This further isolation and cleaning know after all the specialist admitted procedures to take place and are to that extent state of the art.

The separation according to invention used of the salt of the transition metal is not necessary in many cases; once because of its small quantity and on the other hand if it depends not on special purity, but only on the removal of the corrosive effect of the chlorinated alkyl phenol. It can be made generally in actually well-known way, if necessary together with that of the chlorination catalyst still existing in the reaction mixture, for example by washing with water, Umlösen and the recrystallizing of the reaction product of a solvent, in which only the reaction product is soluble, distillation; the necessary in each case measures depend on the kind of the salt of the transition metal and if necessary the chlorination catalyst and are well-known the specialist.

The procedure according to invention can serve for it, a more highly chlorinated m-cresol-mixture, like it by far ones chlorination of the mixture is kept preferred, that during the chlorination of the p received from m-cresol than advance with the cleaning chlorine m cresol by distillation results.

The advantage of the procedure according to invention results once from the simple possibility, core-chlorinated alkyl phenol to clean and the sidechain-chlorinated by-products to remove; on the other hand from the possibility given thereby, which managing mentioned, to chlorinate so far not usable advance too more highly Alkylphenolen chlorinated and to release and than disinfectants make the reaction product received thereby usable from its Korrosivität.

Example 1 < RTI ID=11.1> A) In a 1 l-Dreihalskolben with gas introduction pipe, back < /RTI> river-coolly and 325 g (3.0 mol) are together-given to a gas derivative m-cresol, 150 g carbon tetrachloride and 1 g Zinkchlorid. Into this mixture become during approximately 12 hours altogether 650 g (< RTI ID=11.2> 9,16Mol) < /RTI> Chlorine according to consumption during the conversion under agitating introduced, whereby the temperature of the reaction mixture < by external cooling under; RTI ID=11.3> 60 C < /RTI> one holds. When far introducing of chlorine this is aufge no more converted by the reaction mixture practically no longer aufge nommen and.

b) Reaction mixture and equipment become afterwards also

Nitrogen rinsed out and to the reaction mixture 100 mg < RTI ID=11.4> FeCl₃ < /RTI> and 100 ml (3.1 mol) methanol given. Then at the return flow one heats up until < RTI ID=11.5> HCl Entwicklung < /RTI> it stopped to which about 3 hours are needed. After cooling the reaction mixture with is < RTI ID=11.6> 300 < /RTI> ml water shifts, the training aqueous phase separated and rejected. By fractionated distillation of the organic phase one receives 85 to < in the boiling range; RTI ID=11.7> 950C/O, 2 < /RTI> up to 0.3 torr of 482 g (76 < RTI ID=11.8> < /RTI> the theory) < RTI ID=11.9> 2,4,6-Trichlor-3-methyl-phenol < /RTI> of Melting point < RTI ID=11.10> 4406. < /RTI>

In such a way received product does not split even with longer storage hydrogen chloride off; it is < in more aqueous 10; RTI ID=11.11> Gew. - < /RTI> more iger Caustic soda solution clearly solubly.

Example 2 A) 450 g < RTI ID=11.12> (3,16Mol) < /RTI> 2-Chlor-3-methyl-phenol become in one 1 l-Dreihalskolben with gas introduction pipe, Rückflusskühler and gas derivative with 1,3 g TiCl₄ shifts and under agitating altogether chlorine introduced 470 g (6.63 mol), whereby those Temperature of the reaction mixture between 40 and 600C is held. After admission and conversion of the indicated Mixes chlorine becomes the reaction mixture the distance of < RTI ID=12.1> überschüssigem < /RTI> Chlorine from the equipment with nitrogen flushed.

b) Then the reaction mixture with 100 mg is < RTI ID=12.2> FeI₃ < /RTI> and 100 ml (1,35Mol) Butanol shifted and to the return flow heats up until < RTI ID=12.3> HCl Entwicklung < /RTI> it is terminated for which about 1.5 hours are needed.

Water vapour becomes subsequently, into the reaction mixture ge leads, whose temperature is in-regulated in such a way by heating that Butanol with the water vapour abdestilliert. After one Hour is < RTI ID=12.4> Wasserdampfzufuhr < /RTI> interrupted and under decreased pressure in the reaction mixture condensed water and volatile portions abdestilliert. The remaining back stood with 50 to 600C by a filter is forced away.

The dark-brown product rigidly when cooling off and shows the melting point of the 2,4,6-Trichlor-3-methyl-phenols of < RTI ID=12.5> 44 C; < /RTI> found: 49.4% chlorine (computed: 50,2 < RTI ID=12.6> % < /RTI> Chlorine); the yield amounts to 628 g (94 < RTI ID=12.7> % < /RTI> the Theorie).

The received product does not split with longer storing Hydrogen chloride off and is in aqueous Gew. - % more iger Caustic soda solution clearly solubly.

Example 3,432 g (4 mol) < RTI ID=12.8> p-gresol, < /RTI> 500 g carbon tetrachloride and 0, g Zinkchlorid are < in a 1 litre three-neck piston with gas; RTI ID=12.9> introduction pipe, < /RTI> Rückflusskühler and hydrogen chloride derivative with 50 to < RTI ID=12.10> 60 C < /RTI> converted with altogether 600 g (8.46 mol) chlorine.

Subsequently, the reaction mixture is flushed briefly with nitrogen, < with 100 mg; RTI ID=12.11> FeI₃ < /RTI> and 100 ml (1.66 mol) Propanol shifted and up to the completion of the HCl development to < RTI ID=12.12> back < /RTI>

river for simmering heats up, to which about 2.5 hours are needed.

Subsequently, the reaction mixture is distilled. After Abdestillieren < RTI ID=12.13> überschüssigen< /RTI> Propane oil and the Tetrachlor of carbon one receives with < RTI ID=13.1> 120/4< /RTI> Torr of 390 g (55 < RTI ID=13.2> % < /RTI> the theory) < RTI ID=13.3> 2,6-Dichlor-p-kresol; < /RTI> Melting point: < RTI ID=13.4> 3800.< /RTI>

Example 4,432 g (4 mol) < RTI ID=13.5> o-gresol, < /RTI> 500 g carbon tetrachloride and o, 4 g Zinkchlorid are < in a 1; RTI ID=13.6> Litter Dreihalskolberi< /RTI> with gas introduction pipe, Rückflusskühler and hydrogen chloride derivative with approximately 50 to < RTI ID=13.7> 600C< /RTI> converted with altogether 600 g (8.46 mol) chlorine. The reaction mixture is flushed briefly with nitrogen, < with 100 mg; RTI ID=13.8> FeO₃< /RTI> and shifts 100 ml (1.66 mol) Propanol and up to the completion < RTI ID=13.9> HCL Abspaltung< /RTI> at the return flow for simmering it heats up for which about 2.5 hours are needed. Subsequently, the reaction mixture is distilled. After Abdestillieren of the surplus propane oil and carbon tetrachloride one receives 450 g (53% of the theory) with for instance 1200C/4 torr 4,6-Dichlor-o-kresol; Melting point: < RTI ID=13.10> 52 C.< /RTI>

Found: 42,7 < RTI ID=13.11> %< /RTI> Chlorine computes: < RTI ID=13.12> 43,9< /RTI> % chlorine example 5 a concentrate of a preservative of wood or < RTI ID=13.13> Cellulo < /RTI> sehaltige products one manufactures as follows: 40 Gewichtsteile < RTI ID=13.14> 2,4,6-Trichlor-3-methyl-phenol< /RTI> 16 parts by weight 50 Gew. - %ige aqueous caustic soda solution of 15 parts by weight isopropanol of 29 parts by weight water a ready for use solution is received, if one the managing concentrate with water to 5 to 10 Gew. - %igen solution dilutes; this solution is used for the preservation of wood chips for the chip board production and prevents an infestation by vegetable in particular < RTI ID=13.15> Holzschädlinge.< /RTI>

VERFAHREN ZUR REINIGUNG KERN- CHLORierter ALKYLPHENOLE

Publication number: DE2512509

Publication date: 1976-09-30

Inventor: ROSENKRANZ HANS-JUERGEN DR; METZNER
WOLFGANG DR; BUCHWALD GUSTAV DR

Applicant: BAYER AG

Classification:

- international: **C07C37/86; C07C39/27; C07C37/00; C07C39/00;**
(IPC1-7): C07C39/24; A61L13/00; C07C37/22

- European: C07C37/86; C07C39/27

Application number: DE19752512509 19750321

Priority number(s): DE19752512509 19750321

Report a data error here

Abstract not available for DE2512509

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑪

Offenlegungsschrift 25 12 509

⑫

Aktenzeichen: P 25 12 509.1-42

⑬

Anmeldetag: 21. 3. 75

⑭

Offenlegungstag: 30. 9. 76

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑮ ⑮

⑯

Bezeichnung: Verfahren zur Reinigung Kernchlorierter Alkylphenole

⑰

Anmelder: Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑱

Erfinder: Rosenkranz, Hans-Jürgen, Dr.; Metzner, Wolfgang, Dr.;
Buchwald, Gustav, Dr.; 4150 Krefeld

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

Verfahren zur Reinigung Kern-chlorierter Alkylphenole

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung Kern-chlorierter Alkylphenole von Seitenketten-chlorierten Verunreinigungen.

Es ist bekannt, Alkylphenole zu chlorieren und dabei durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen hauptsächlich Kern-chlorierte Alkylphenole zu erhalten, z.B. p-Chlor-o-kresol und p-Chlor-m-kresol durch Chlorierung mit Sulfurylchlorid (Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 3. Auflage, 5. Band (1954), Seiten 494, 498). Dabei begünstigt die Verwendung von Sulfurylchlorid als Chlorierungsmittel die p-Substitution (loc. cit., Seite 494), jedoch dirigiert die Hydroxygruppe als Substituent erster Ordnung das eintretende Chloratom bevorzugt in die o- und p-Stellung, so daß neben dem gewünschten p-Chlor-m-kresol auch o-Chlor-m-kresol entsteht.

p-Chlor-m-kresol ist ein wichtiges technisches Desinfektionsmittel (loc. cit., Seite 755); bei seiner Herstellung fällt o-Chlor-m-kresol als Nebenprodukt an und findet sich bei der Reinigung des p-Chlor-m-kresols durch Destillation im Vorlauf. Dieser Vorlauf kann zur Zeit nicht verwertet und muß aus Gründen des Umweltschutzes verbrannt werden.

Es ist weiter bekannt, daß höher chlorierte Alkylphenole ebenso gute desinfizierende Eigenschaften haben wie Monochlor-alkylphenole, jedoch werden bei der weiteren Chlorierung von Alkylphenolen als Nebenprodukte Seitenketten-chlorierte Verbindungen gebildet, die sich aufgrund ihrer nahe beieinanderliegenden Siedepunkte nur mit großem Aufwand, wenn überhaupt, destillativ abtrennen lassen, andererseits jedoch dem erhaltenen Reaktionsprodukt Eigenschaften verleihen, die die Verwendung der höher chlorierten Alkylphenole, insbesondere als Desinfektionsmittel, praktisch verhindern. Einmal sind sie trotz der größeren Säurestärke gegenüber dem Monochlor-alkylphenol in wäßriger Alkalihydroxid-Lösung nicht klar löslich, sondern es treten starke Ausflockungen auf, die Kondensationsreaktionen der Seitenketten-chlorierten Nebenprodukte zuzurechnen sind; zum anderen entwickelt sich bei der Lagerung durch HCl-Abspaltung in der Seitenkette ständig Chlorwasserstoff. Ein solches Produkt ist einer Nutzung als technisches Desinfektionsmittel, wobei an sich seine Reinheit nicht von überwiegender Bedeutung ist, wegen seiner korrodierenden und gesundheitsschädigenden Wirkung nicht zugänglich. Es ergab sich daher die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, das die Reinigung von chlorierten Alkylphenolen und Abtrennung der Seitenketten-chlorierten Nebenprodukte oder ihre Umwandlung in Verbindungen, deren Anwesenheit nicht stört, zu finden.

Es wurde ein Verfahren zur Reinigung Kern-chlorierter Alkylphenole von Seitenketten-chlorierten Nebenprodukten, gefunden, das diese Bedingungen erfüllt. Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Reinigung Kern-chlorierter Alkylphenole, bei dem man die Seitenketten-chlorierte Nebenprodukte enthaltenden chlorierten Alkylphenole in Gegenwart eines Salzes eines Übergangselementes mit einem aliphatischen Alkohol so lange auf Temperaturen zwischen 50 und 140°C erhitzt, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff beendet ist, anschließend gegebenenfalls die durch Umsetzung der Seitenketten-chlorierten Nebenprodukte entstandenen Umsetzungsprodukte abtrennt und das chlorierte Alkylphenol isoliert.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren im Temperaturbereich zwischen 60 und 120 °C, insbesondere zwischen 80 und 120 °C durchgeführt.

Als aliphatische Alkohole kommen geradkettige und verzweigte Alkanole mit bis zu 12 , bevorzugt bis zu 6 und insbesondere bis zu 4 C-Atomen in Frage. Beispielsweise seien genannt Dodecanol, Octanol, n-Pentanol und n-Hexanol, bevorzugt Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol.

Als Übergangselemente kommen die Elemente mit den Ordnungszahlen 21 bis 28, 39 bis 46 und 57 bis 78 in Frage; bevorzugt seien genannt Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, insbesondere Eisen.

Grundsätzlich kommen für das erfindungsgemäße Verfahren alle im Reaktionsmedium, insbesondere in dem Verwendung findenden Alkohol löslichen Salze dieser Elemente in Frage; als solche seien beispielsweise genannt Salze der Kohlensäure, Halogenwasserstoffsäuren wie Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure aber auch aliphatischer Carbonsäuren wie Ameisensäuren, Essigsäure, Propionsäure.

In gleicher Weise kommen auch die Alkoholate der vorstehend genannten Alkohole, Oxide, Hydroxide, sowie die Metalle selbst in Frage, sofern sie in dem chlorwasserstoffsäuren Reaktionsmedium in Lösung gehen, Wesentlich für die Form der Zugabe und die Art des Salzes des erfindungsgemäßen Übergangselementes ist es lediglich, daß es im Reaktionsmedium löslich ist.

Da im Reaktionsmedium infolge der HCl-Abspaltung aus der Seitenkette stets Chlorionen vorhanden sind, wird immer auch ein Teil des Salzes des Übergangselementes als Chlorid vorliegen, sofern eine solche Zuordnung in Lösung und bei Vorliegen von Ionen überhaupt möglich oder sinnvoll ist.

Daher und auch aus Gründen der im allgemeinen leichten Zugänglichkeit werden bevorzugt die Chloride der erfindungsgemäßen Übergangselemente eingesetzt; dabei findet bevorzugt Eisen(III)-chlorid Verwendung.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Reinigung aller Kern-chlorierten Alkylphenole, wie sie nach dem üblichen Chlorierungsverfahren für Alkylphenole erhalten werden, verwendet werden, um Seitenketten-chlorierte Nebenprodukte umzuwandeln. Dabei ist es nicht wesentlich, ob das zu reinigende Produkt praktisch ausschließlich oder überwiegend nur ein Kern-chloriertes Alkylphenol ist oder enthält, oder ob es sich um ein Gemisch stellungsisomerer und/oder auch ein- und mehrfach Kern-chlorierter Alkylphenole handelt.

Es ist auch nicht wesentlich, nach welchem Chlorierungsverfahren das zu reinigende Reaktionsprodukt erhalten wird und ob die Reinigung direkt an die Chlorierung angeschlossen wird oder erst nach Auftrennung in einzelne Fraktionen oder nach Isolierung einer noch entsprechende Nebenprodukte im Gemisch enthaltenden Verbindung für die Reinigung dieser Fraktionen oder dieser Verbindung verwendet wird.

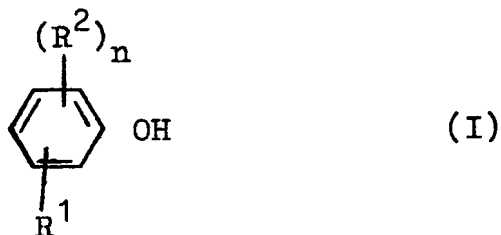
Es kann jedoch vorteilhaft sein, das erfindungsgemäße Verfahren direkt zur Reinigung des durch Chlorierung in üblicher Weise erhaltenen Reaktionsgemisches zu verwenden. Dabei ergibt sich der Vorteil, daß vor der Auftrennung die Seitenketten-chlorierten Nebenprodukte umgesetzt sind und bei der Auftrennung, z.B. durch Destillation, das Reaktionsgemisch keine Korrosionswirkung mehr zeigt. Ferner kann sich der Vorteil ergeben, daß sich die durch Umsetzung der Seitenketten-chlorierten Nebenprodukte entstandenen Umsetzungsprodukte durch eine größere Siedepunktsdifferenz von den Kern-chlorierten Reaktionsprodukten auszeichnen als die Seitenketten-chlorierten Nebenprodukte, so daß eine leichtere Abtrennbarkeit durch Destillation gegeben ist.

Dabei kann es auch vorteilhaft sein, falls die Chlorierung in einem Lösungsmittel durchgeführt wurde, dieses Lösungsmittel vor der erfindungsgemäßen Reinigung nicht erst abzutrennen, wodurch eine Destillation erspart wird.

Verwendet man das erfindungsgemäße Verfahren direkt zur Reinigung eines durch Chlorierung in üblicher Weise erhaltenen Reaktionsgemisches, so kann es weiterhin vorteilhaft sein, den bei dieser Chlorierung verwendeten Katalysator vor der Reinigung nicht abzutrennen, sondern erst nach der erfindungsgemäßen Reinigung zusammen mit dem dabei verwendeten Salz des Übergangselementes abzutrennen. Durch diese besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dann eine arbeitsaufwendige Reinigungsoperation gespart.

Als Alkylphenole, deren Kern-chlorierte Derivate in dem erfindungsgemäßen Verfahren Verwendung finden können, kommen grundsätzlich alle ein- und mehrfach Alkyl-substituierten Phenole in Frage; beispielsweise seien genannt o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, o-, m- und p-Äthylphenol, o-, m- und p-Propylphenol, o-, m- und p-Isopropylphenol, o-, m- und p-Butylphenol, o-, m- und p-Hexylphenol, p-Nonylphenol; die isomeren Xylenole, die Äthylphenole, die Propylphenole, die Isopropylphenole und die Butylphenole. Auch höher Alkyl-substituierte Phenole können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gereinigt werden.

Damit entsprechen die Alkylphenole, deren Kern-chlorierte Derivate nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gereinigt werden können, der allgemeinen Formel

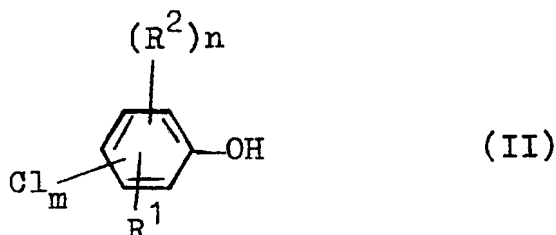


in der

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und für einen Alkylrest mit bis zu 9 , bevorzugt 4 C-Atomen stehen und

n eine der Zahlen 0,1 oder 2 bedeutet; besonders bevorzugt sind o-, m- und p-Kresol.

Die Kern-chlorierten Alkylphenole, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gereinigt werden können, entsprechen im allgemeinen der Formel



in der

R^1 , R^2 und n die oben angegebene Bedeutung besitzen und
 m für eine der Zahlen 1,2 oder 3 steht, wobei die
 Summe $m + n$ nicht größer als 4 sein kann.

Bevorzugt dient das erfindungsgemäße Verfahren zur Reinigung eines Trichlor-kresole enthaltenden Reaktionsproduktes, das überwiegend 2,4,6-Trichlor-m-kresol enthält und das durch weitere Chlorierung des bei der Herstellung von p-Chlor-m-kresol anfallenden, o-Chlor-m-kresol enthaltenden Vorlaufs erhalten wird, der bei der destillativen Aufarbeitung des rohen p-Chlor-m-kresols anfällt.

Im allgemeinen wird das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu reinigende rohe Kern-chlorierte Alkylphenol oder Gemisch Kern-chlorierter Alkylphenole mit dem Verwendung findenden aliphatischen Alkohol in entsprechender Menge versetzt und nach Zugabe des Salzes des Übergangselementes in entsprechender Menge bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung auf eine im angegebenen Temperaturbereich liegende Reaktionstemperatur bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung erhitzt.

Dabei kann es besonders zweckmäßig sein, als Reaktionstemperatur die Siedetemperatur des verwendeten Alkohols bzw. der entstehenden alkoholischen Lösung zu wählen.

Im allgemeinen beträgt die Menge des in dem erfindungsgemäßen Verfahren Verwendung findenden aliphatischen Alkohols 0,05 bis 2,0 Mol, bevorzugt 0,1 bis 1,5 Mol je Mol zu reinigenden Kern-Chlorierten Alkylphenols oder des Gemisches Kern-chlorierter Alkylphenole, wobei sich die Mol-Angabe dann auf das durchschnittliche Molekulargewicht bezieht.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren Verwendung findende Menge des Salzes des Übergangselementes, vorzugsweise des Eisen(III)-chlorids beträgt im allgemeinen 0,001 bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,5, insbesondere 0,001 bis 0,1 Gew.-% des zu reinigenden Kern-chlorierten Alkylphenols oder Gemisches Kern-chlorierter Alkylphenole.

Wie bereits erwähnt, läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren sowohl auf die durch Chlorierung von Alkylphenolen und/oder deren Gemischen in üblicher Weise erhaltene, noch Seitenketten-chlorierte Nebenprodukte enthaltende Reaktionsprodukt direkt oder dessen einzelne Fraktionen und/oder die Rohprodukte einzelner Kern-chlorierter Alkylphenole nach Auftrennung oder Isolierung anwenden. Ebenso ist es möglich,

die entsprechenden Verbindungen, Fraktionen und/oder Gemische einzusetzen, die durch weitere Chlorierung von Mono- und/oder Di-Kern-chlorierten Alkylphenolen erhalten worden sind.

Übliche Chlorierungsverfahren sind z.B. die Chlorierung mit Sulfurylchlorid ohne Katalysator und die Chlorierung mit Chlor in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren. Diese üblichen Verfahren sind Stand der Technik.

Wurde das übliche Chlorierungsverfahren in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt, so kann es vorteilhaft sein, auch dieses Lösungsmittel in dem zu reinigenden Reaktionsgemisch der Kern-chlorierten Alkylphenole zu belassen und das erfindungsgemäße Verfahren direkt wie mit dem nach dem üblichen Chlorierungsverfahren erhaltenen Reaktionsgemisch als Ausgangsmaterial durchzuführen.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Reaktionsgemisch, in dem sich Umsetzungsprodukte der Seitenketten-chlorierten Nebenprodukte mit dem aliphatischen Alkohol und gegebenenfalls dem Lösungsmittel, das bei der Chlorierung verwendet wurde, befinden, können in an sich bekannter Weise aufgearbeitet werden, Zum Beispiel kann man den Alkohol und gegebenenfalls das Lösungsmittel abdestillieren und den verbleibenden Rückstand als solchen verwenden, wenn eine besondere Reinheit nicht erforderlich ist, z. B. als technisches Desinfektionsmittel.

Man kann aber auch das erhaltene Reaktionsgemisch in an sich bekannter Weise z.B. durch Destillation auftrennen und dadurch die Umsetzungsprodukte der Seitenketten-chlorierten Nebenprodukte und die Kern-chlorierten Alkylphenole isolieren; gegebenenfalls kann eine weitere Reinigung in üblicher Weise, z.B. durch Umkristallisieren, Destillation, angeschlossen werden. Diese weitere Isolierung und Reinigung kann nach allen dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen und ist insoweit Stand der Technik.

Die Abtrennung des erfindungsgemäß verwendeten Salzes des Übergangsmetall es ist in vielen Fällen nicht erforderlich; einmal wegen seiner geringen Menge und zum anderen dann, wenn es nicht auf besondere Reinheit, sondern lediglich auf die Beseitigung der korrodierenden Wirkung des chlorierten Alkylphenols ankommt. Sie kann im allgemeinen in an sich bekannter Weise, gegebenenfalls zusammen mit der des noch in der Reaktionsmischung vorhandenen Chlorierungskatalysators vorgenommen werden, zum Beispiel durch Auswaschen mit Wasser, Umlösen und Umkristallisieren des Reaktionsproduktes aus einem Lösungsmittel, in dem nur das Reaktionsprodukt löslich ist, Destillation; die jeweils notwendigen Maßnahmen hängen von der Art des Salzes des Übergangsmetall es und gegebenenfalls des Chlorierungskatalysators ab und sind dem Fachmann bekannt.

Bevorzugt kann das erfindungsgemäße Verfahren dazu dienen, ein höher chloriertes m-Kresol-Gemisch, wie es durch Weiterchlorierung des Gemisches erhalten wird, das bei der Chlorierung von m-Kresol als Vorlauf bei der Reinigung des erhaltenen p-Chlor-m-kresols durch Destillation anfällt.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich einmal aus der einfachen Möglichkeit, Kern-chlorierte Alkylphenole zu reinigen und die Seitenketten-chlorierten Nebenprodukte zu entfernen; zum anderen aus der dadurch gegebenen Möglichkeit, den vorstehend erwähnten, bislang nicht verwertbaren Vorlauf zu höher chlorierten Alkylphenolen zu chlorieren und das dabei erhaltene Reaktionsprodukt von seiner Korrosivität zu befreien und als Desinfektionsmittel nutzbar zu machen.

Beispiel 1

M

- a) In einem 1 l-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und einer Gasableitung werden 325 g (3,0 Mol) m-Kresol, 150 g Tetrachlorkohlenstoff und 1 g Zinkchlorid zusammengegeben. In diese Mischung werden während etwa 12 Stunden insgesamt 650 g (9,16 Mol) Chlor entsprechend dem Verbrauch während der Umsetzung unter Rühren eingeleitet, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung durch Außenkühlung unter 60°C gehalten wird. Bei weiterem Einleiten von Chlor wird dieses vom Reaktionsgemisch praktisch nicht mehr aufgenommen und nicht mehr umgesetzt.
- b) Reaktionsgemisch und Apparatur werden anschließend mit Stickstoff ausgespült und zum Reaktionsgemisch 100 mg FeCl_3 und 100 ml (3,1 Mol) Methanol gegeben. Dann wird solange am Rückfluß erhitzt, bis die HCl-Entwicklung aufgehört hat, wozu etwa 3 Stunden benötigt werden. Nach Abkühlung wird das Reaktionsgemisch mit 300 ml Wasser versetzt, die sich ausbildende wäßrige Phase abgetrennt und verworfen. Durch fraktionierte Destillation der organischen Phase erhält man im Siedebereich 85 bis 95°C/0,2 bis 0,3 Torr 482 g (76 % der Theorie) 2,4,6-Trichlor-3-methyl-phenol vom Schmelzpunkt 44°C.
- Das so erhaltene Produkt spaltet auch bei längerer Lagerung keinen Chlorwasserstoff ab; es ist in wäßriger 10 Gew.-% iger Natronlauge klar löslich.

Beispiel 2

- a) 450 g (3,16 Mol) 2-Chlor-3-methyl-phenol werden in einem 1 l-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Gasableitung mit 1,3 g TiCl_4 versetzt und unter Rühren insgesamt 470 g (6,63 Mol) Chlor eingeleitet, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung zwischen 40 und 60°C gehalten wird. Nach Aufnahme und Umsetzung der angegebenen Menge Chlor wird das Reaktionsgemisch zur Entfernung von

R

überschüssigem Chlor aus der Apparatur mit Stickstoff durchgespült.

- b) Dann wird das Reaktionsgemisch mit 100 mg FeCl_3 und 100 ml (1,35 Mol) Butanol versetzt und solange zum Rückfluß erhitzt, bis die HCl -Entwicklung beendet ist, wofür etwa 1,5 Stunden benötigt werden.

Anschließend wird Wasserdampf in das Reaktionsgemisch geleitet, dessen Temperatur durch Heizung so eingeregelt wird, daß Butanol mit dem Wasserdampf abdestilliert. Nach einer Stunde wird die Wasserdampfzufuhr unterbrochen und unter vermindertem Druck im Reaktionsgemisch kondensiertes Wasser und flüchtige Anteile abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird bei 50 bis 60°C durch einen Filter abgedrückt. Das dunkelbraune Produkt erstarrt beim Erkalten und zeigt den Schmelzpunkt des 2,4,6-Trichlor-3-methyl-phenols von 44°C; gefunden: 49,4 % Chlor (berechnet: 50,2 % Chlor); die Ausbeute beträgt 628 g (94 % der Theorie). Das erhaltene Produkt spaltet bei längerem Lagern keinen Chlorwasserstoff ab und ist in wäßriger Gew.-% iger Natronlauge klar löslich.

Beispiel 3

432 g (4 Mol) p-Kresol, 500 g Tetrachlorkohlenstoff und 0,4 g Zinkchlorid werden in einem 1 Liter-Dreihalskolben mit Gas-einleitungsrohr, Rückflußkühler und Chlorwasserstoffableitung bei 50 bis 60°C mit insgesamt 600 g (8,46 Mol) Chlor umgesetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch kurz mit Stickstoff durchgespült, mit 100 mg FeCl_3 und 100 ml (1,66 Mol) Propanol versetzt und bis zur Beendigung der HCl -Entwicklung am Rückfluß zum Sieden erhitzt, wozu etwa 2,5 Stunden benötigt werden. Anschließend wird das Reaktionsgemisch destilliert. Nach Abdestillieren des überschüssigen Propanols und des Tetrachlor-

kohlenstoffs erhält man bei etwa 120°C/4 Torr 390 g (55 % der Theorie) 2,6-Dichlor-p-kresol; Schmelzpunkt: 38°C.

Beispiel 4

432 g (4 Mol) o-Kresol, 500 g Tetrachlorkohlenstoff und 0,4 g Zinkchlorid werden in einem 1 Liter-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Chlorwasserstoffableitung bei etwa 50 bis 60°C mit insgesamt 600 g (8,46 Mol) Chlor umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird kurz mit Stickstoff durchgespült, mit 100 mg FeCl₃ und 100 ml (1,66 Mol) Propanol versetzt und bis zur Beendigung der HCl-Abspaltung am Rückfluß zum Sieden erhitzt, wofür etwa 2,5 Stunden benötigt werden. Anschließend wird das Reaktionsgemisch destilliert. Nach Abdestillieren des überschüssigen Propanols und Tetrachlorkohlenstoffs erhält man bei etwa 120°C/4 Torr 450 g (53 % der Theorie) 4,6-Dichlor-o-kresol; Schmelzpunkt: 52°C.

Gefunden: 42,7 % Chlor

Berechnet: 43,9 % Chlor

Beispiel 5

Ein Konzentrat für ein Konservierungsmittel für Holz oder Cellulosehaltige Produkte wird wie folgt hergestellt:

40 Gewichtsteile 2,4,6-Trichlor-3-methyl-phenol
16 Gewichtsteile 50 Gew.-%ige wäßrige Natronlauge
15 Gewichtsteile Isopropanol
29 Gewichtsteile Wasser

Eine gebrauchsfertige Lösung wird erhalten, wenn man das vorstehende Konzentrat mit Wasser zu einer 5 bis 10 Gew.-%igen Lösung verdünnt; diese Lösung wird zur Konservierung von Holzspänen für die Spanplatten-Herstellung verwendet und verhindert einen Befall durch insbesondere pflanzliche Holzschädlinge.

Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Reinigung Kern-chlorierter Alkylphenole, dadurch gekennzeichnet, daß man die Seitenketten-chlorierte Nebenprodukte enthaltenden chlorierten Alkylphenole in Gegenwart eines Salzes eines Übergangselementes mit einem aliphatischen Alkohol auf Temperaturen zwischen 50 und 140°C erhitzt, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff beendet ist, anschließend gegebenenfalls die durch Umsetzung der Seitenketten-chlorierten Nebenprodukte entstandenen Umsetzungsprodukte abtrennt und das chlorierte Alkylphenol isoliert.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Übergangselemente die Elemente Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel verwendet.
- 3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Salze der Übergangselemente die Chloride verwendet.
- 4) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Salz eines Übergangselementes Eisen(III)-chlorid verwendet.
- 5) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Salz eines Übergangselementes in einer Menge von 0,001 bis 1,0 Gew.-% des zu reinigenden Kern-chlorierten Alkylphenols verwendet.
- 6) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Alkohol mit bis zu 12 C-Atomen verwendet.

- 7) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den aliphatischen Alkohol in einer Menge von 0,05 bis 2,0 Mol je Mol des zu reinigenden Kern-chlorierten Alkylphenols verwendet.
- 8) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man im Temperaturbereich zwischen 60 und 120°C arbeitet.
- 9) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Siedetemperatur der Verwendung findenden aliphatischen Alkohols arbeitet.
- 10) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kern-chloriertes Alkylphenol ein höher chloriertes m-Kresol-Gemisch verwendet, das durch Weiterchlorierung des Gemisches erhalten wird, das nach der Chlorierung von m-Kresol zu p-Chlor-m-kresol als Vorlauf bei der Reinigung des erhaltenen p-Chlor-m-kresols durch Destillation anfällt.
- 11) Verwendung des nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 10 gereinigten chlorierten Alkylphenols als Desinfektions- und Holzschutzmittels.